

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-219587

(43)Date of publication of application : 13.09.1988

(51)Int.Cl. C23C 22/07
C23C 22/83
C23C 28/00

(21)Application number : 62-054914

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP
OKAYAMA PREF GOV

(22)Date of filing : 10.03.1987

(72)Inventor : KIMURA HAJIME
MOCHIZUKI KAZUO
OKANO SHINOBU
KAWASAKI HITOSHI
HIRAMATSU MINORU**(54) MANUFACTURE OF GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN ADHESIVE STRENGTH OF PAINT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To develop a steel sheet galvanized with Zn-type metal excellent in adhesive strength of paint and corrosion resistance, by forming a phosphate film with a specific composition on the surface of a steel sheet galvanized with Zn-type metal and then by applying silane coupling treatment.

CONSTITUTION: A phosphate film is formed in an amount of 0.2W2g/m² on the surface of a steel sheet, as an automobile body steel sheet, galvanized with Zn or an Zn alloy by using a phosphating solution containing, at a rate of 1W50g/l, a phosphoric ester-type compound such as β -chloroethyl acid phosphate, ethylene glycol acid phosphate, 2-methacryloyl oxyethyl acid phosphate, etc. Subsequently, the above sheet is washed with water and then subjected to silane coupling treatment by using a silane coupling agent such as γ -aminopropyl triethoxysilane, etc. In this way, the steel sheet galvanized with Zn-type metal excellent in adhesive strength of paint at the time of painting and corrosion resistance can be obtained.

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-219587

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月13日

C 23 C 22/07
22/83
23/00

8520-4K

8520-4K

C-7141-4K 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭62-54914

⑰ 出 願 昭62(1987)3月10日

⑱ 発 明 者 木 村 肇 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 望 月 一 雄 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 発 明 者 岡 野 忍 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉒ 出 願 人 岡 山 県 岡山県岡山市内山下2丁目4番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛系めっき鋼板を少なくとも1種のりん酸エステル系化合物を1~50 g/㎡含む液で処理してりん酸塩皮膜を形成した後、シランカップリング剤によりカップリング処理を施すことを特徴とする塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

(2) 前記りん酸エステル系化合物は、γ-クロロエチルアシッドホスフェート、エチレンジクロールアシッドホスフェート、2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ジイソデシルホスホリックアシッド、モノイソデシルホスホリックアシッドおよびトリデシルアシッドホスフェートの中から選択された少なくとも1種である特許請求の範囲第

1項に記載の塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

(3) 前記りん酸塩皮膜は0.2~2 g/㎡形成されている特許請求の範囲第1項もしくは第2項に記載の塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、りん酸塩皮膜を付着させた亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関し、特に塗料密着性と耐食性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関する。

<従来技術とその問題点>

近年、自動車車体の耐食性向上を図るため、亜鉛系めっき鋼板を、自動車用鋼板として車体の腐食されやすい部位に用いるようになってきた。自動車用鋼板に必要な性能としては、単に耐食性のみならず、りん酸塩処理、電着塗装、中塗り、上塗り、あるいは静電塗装という通常の自動車車体塗装工程を経た後の耐食性、塗膜密着性が良好な

ことが要求される。

亜鉛系めっき鋼板を自動車用鋼板として用いることにより、耐穴あき腐食性は明らかに向上するが、温水浸漬経時後の塗膜二次密着性や、塩水噴霧状態における塗膜ふくれ抑制すなわち耐ブリストー性に劣ること等がわかり、その解決が必要となってきた。

特に最近、塗装材の耐冷凍チップング性が強く要求されているが、この対策として、めっき密着性の向上を図る必要があり、そのため、合金もしくは複合成分が低含有率の亜鉛系めっきや、純亜鉛めっきが望まれる。その理由は、亜鉛系めっき中の合金もしくは複合成分の含有率が高くなると、亜鉛系めっき層が硬くなるとともに、めっき層内の歪が増加して脆くなり、めっき剥離を生じやすくなるからである。

しかし、合金もしくは複合成分の含有率が減少すると、前記の塗膜二次密着性、耐ブリストー性がさらに劣ることが知見された。

一般に、りん酸塩処理後、無水クロム酸を主成

分とする液に浸漬してクロメート処理を施せば、亜鉛系めっき鋼板の塗膜二次密着性が向上することが知られているが、この場合、6価クロムを多量に含有するクロメート皮膜を形成するため、このクロメート皮膜がZnあるいは有機物と反応して経時変化する、および廃液による環境問題等があり、好ましくない。

上記事情に対処するため、新処理法として、例えば特開昭52-80233号公報等に、鉄鋼または亜鉛めっき鋼板のりん酸塩処理後、シランカップリング剤の溶液で処理をする方法が開示されている。

しかしながら、かかる従来例は、通常のりん酸塩処理後にシランカップリング剤で処理する方法であり、通常のりん酸塩処理皮膜では針状の粗大な結晶をしているため、亜鉛系めっき鋼板表面を十分に覆うことは困難であり、塗料密着性、耐食性に問題がある。

＜発明の目的＞

本発明の目的は、亜鉛系めっき鋼板のりん酸塩処理液を改善することにより緻密で安定なりん酸塩皮膜を形成させ、かつ、りん酸塩処理の後処理として、シランカップリング剤にてカップリング処理を行なうことにより、経時変化を生ぜず、塗膜二次密着性、耐ブリストー性および塗料密着性等に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法を提供することにある。

＜発明の構成＞

本発明は、亜鉛系めっき鋼板を少なくとも1種のりん酸エステル系化合物を1～50g/l含む液で処理してりん酸塩皮膜を形成した後、シランカップリング剤によりカップリング処理を施すことを特徴とする塗料密着性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法を提供するものである。

ここで、前記りん酸エステル系化合物は、 β -クロロエチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェート、2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、イソ

プロピルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ジイソデシルホスホリックアシッド、モノイソデシルホスホリックアシッドおよびトリデシルアシッドホスフェートの中から選択された少なくとも1種であるのが好ましい。

また、前記りん酸塩皮膜は0.2～2g/m²形成されているのが好ましい。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明者らは、りん酸塩処理液について種々検討した結果、ある種のりん酸エステル系化合物を少なくとも1種以上含む溶液が優れた効果を示すことを知見した。

本発明において用いられるりん酸エステル系化合物は、 β -クロロエチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェート、2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ジイソデシルホスホリックアシッド、モノイソデシルホスホリックアシッドおよびトリデシルアシッドホス

フェートの中から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

上記りん酸エステル系化合物の酸性基がめっき鋼板表面の亜鉛等と反応して複塩を形成し、その結果として、めっき鋼板表面にりん酸エステル系化合物が固着されることになるからである。

鋼板表面にりん酸エステル系化合物が固着すると、エステル側の有機基により撥水性を発揮することになるので防錆能が向上するからである。

また、同時にエステル側の有機グループを適当に選択すると、塗料を初めとする有機高分子との密着性も向上するからである。

上記りん酸エステル系化合物は、単独および2種以上の添加において優れた効果を示す。

本発明のりん酸エステル系化合物の含有量は1～50 g/lの範囲とする。1 g/l未満ではほとんど効果がなく、一方、50 g/l超ではエッチング作用が強くなり過ぎるので望ましくない。

また、りん酸塩皮膜量は0.2～2 g/m²が好ましい。0.2 g/m²未満ではほとんど効果がなく、1

スプレー法の場合、ほぼ同様の組成を持つ処理液をスプレーにより塗布する。

カップリング処理剤としては、ビニルトリクロシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グルコプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。

本発明に用いる亜鉛系めっきとしては、次のものを含む。

(1) 電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっきなどの亜鉛めっき鋼板。また、これらにリフロー処理を行ったもの。

g/m²超では機械的な加工、衝撃で破壊されやすくなるからである。

必要に応じて、酸化剤、付加助剤を添加できる。

全酸度、遊離酸度、酸比は亜鉛系めっき鋼板の種類および処理時間によって適宜設定する。また、液温は40～70℃の範囲であればよい。りん酸塩処理タイプとして、浸漬タイプ、スプレータイプのいずれも使用できる。

上述のりん酸塩処理後に行なうカップリング処理は、特別な工夫を施すことなく、通常の方法で行えばよい。浸漬法、スプレー法による処理は安定して効率的な処理法として好ましい方法である。

例えば浸漬法では、アルコール系の溶媒にカップリング剤と水を混合し、よく攪拌して調整した液に、りん酸塩処理後の亜鉛系めっき鋼板を浸漬する。浸漬後、ロール乾り、気体乾り等により、余分の処理液を除去してカップリング剤を脱水縮合させてめっき層上に固定する。

(2) ZnとNi、Co、Fe、Cr、Mn、Mo、W、V、Ti、Zr、Sn、Pなどのうち1種以上を含むZn系合金めっき鋼板。

(3) ZnとAl、Cr、Sn、Si、などのうち1種以上を含む溶融亜鉛系合金めっき鋼板。

(4) 上記(1)、(2)または(3)にさらにSiO₂、Al₂O₃、TiO₂などの酸化物のうち1種以上を分散含有する亜鉛系合金複合めっき鋼板。

(5) 上記(1)～(4)のめっきを多層に形成した積層めっき及び上層にFeめっきあるいはFeリッチなめっきを施した亜鉛系積層めっき鋼板。

本発明の処理を施した亜鉛系めっき鋼板の塗料密着性と耐食性が優れる理由は必ずしも明らかでないが、次のように考えられる。

(1) りん酸塩結晶皮膜は、経時変化せず、安定で凹凸が大きいため、投光効果によって塗料密着性に優れる。しかし、りん酸塩皮膜は厚くなり過ぎると機械的な加工、衝撃で破壊されやすくなる。

従って、りん酸塩皮膜量としては0.2 ~ 2 g/m²が望ましい。

(2) 通常のりん酸塩皮膜は針状あるいは柱状の粗大な結晶をしており、亜鉛めっき鋼板表面を十分に覆うことは困難である。

しかし、本発明のりん酸エステル系化合物を用いる場合、次のような効果が得られる。

(i) 従来のりん酸塩皮膜に比べて欠陥が少なく、緻密な皮膜の形成により、耐食性が向上する。

(ii) りん酸塩処理皮膜成分の一部が有機物で構成されるため、塗料との相溶性が良くなり、塗料密着性が向上する。

(3) さらに、本発明のりん酸塩皮膜形成反応では、亜鉛めっき表面で、マイクロアノードから溶出したZn²⁺イオンがミクロカソード上で生成するりん酸塩結晶中に取り込まれて皮膜が形成される。一方、このようなりん酸塩処理液で溶解されたマイクロアノードには活性なOH基などが導入される。

りん酸塩処理およびカップリング処理条件は以下のとおりであった。

(1) まず、日本バーカライジング鋼製バーコレンZで亜鉛めっき鋼板の表面調整を行った（室温で3秒浸漬）。

(2) 次に、以下に示す液組成1もしくは液組成2の処理液にてりん酸塩処理を行なった。

[液組成1]

β-クロルエチルアシッドホスフェートを1 ~ 50 g/l

浸漬処理時間は5秒とした。

[液組成2]

ジソデシルホスホリックスアシッドと2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートを1 ~ 50 g/l

浸漬処理時間は5秒とした。

なお、エチレンジグリコールアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、モノイソデシルホスホリックスアシッド、トリデシルアシッドホス

(4) カップリング剤は、水により加水分解され、以下の構造を有する。



Y: 有機反応基

カップリング剤は、塗料側とは、Y（有機反応基）が結合して、強固な密着性を示す一方、鋼板側とは、亜鉛めっき表面のOH基とカップリング剤のSi-OH基とが脱水縮合して強固な結合をするので塗料密着性が向上する。

(5) りん酸塩皮膜量とカップリング処理をコントロールすることにより、塗料密着性と耐食性の向上を図ることができる。

<実施例>

次に本発明を実施例をあげて具体的に説明する。

[実施例]

亜鉛めっき鋼板として、電気Znめっき鋼板、Zn-Cu合金めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、

Zn-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板およびZn-SiO₂複合めっき鋼板を用いた。

フェートについても試験したが、同じ良好な結果を得たので、上記の液組成1、2を代表例とした。

(3) りん酸塩処理材を水洗後、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを代表例として、以下の条件でシランカップリング処理を行った。なお、他のシランカップリング剤についても同じ良好な結果を得た。

(シランカップリング剤)

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

3部

水

2部

メチルアルコール

95部

から成る液をよく攪拌しながら混合して調製した。カップリング処理における浸漬時間は10秒とした。

(4) カップリング処理の後、ロール綯りを行ない、その後120℃で10秒間乾燥したサンプルを3コート塗装もしくは電着塗装し、塗料密着性および耐ブリストー性を調べた。結果を表1に示

す。

なお、塗装および試験条件は次のとおりであった。

〔塗膜の二次密着性〕

〔3コート材の作製条件〕

電着塗装

塗料：カチオン電着塗装（パワートップ
U-30 日本ペイント製）

塗膜厚：20 μ m

焼付：180℃×25分

中塗り：サーフェイサー（関西ペイント製）、

塗膜厚：40 μ m

焼付：140℃×30分

上塗り：アミラックペイント（関西ペイント
製）、

塗膜厚：40 μ m

焼付：140℃×30分

① 冷媒ダイヤモンドショット試験

3コート材を-20℃に保持中、170K α /h、
130K α /h、90K α /hの各スピードで10点ずつ

〔耐ブリストア性〕

電着塗装材にクロスカットを入れ、次の浸漬→
乾燥→乾燥サイクル試験15日後のブリストア層
で評価した。

〔サイクル試験〕

40℃の5% NaCl 液中に30分浸漬→相対湿度
95%の大気中に40℃にて15分間放置→
60℃にて15分間乾燥

〔評価〕

◎：ブリストア層2 μ m以下

○：ブリストア層3～5 μ m

△：ブリストア層6～15 μ m

×：ブリストア層16 μ m以上

〔比較例1〕

上記本発明の実施例において、シランカップリ
ング処理を施さずに、3コート材と電着塗装材の
特性試験を行なった。

試験方法および評価は実施例と同様に行なっ
た。結果を表1に示す。

ダイヤモンドを打ち、室温に戻した後、テープ剥
離を行う。評価は30点の総剥離面積の1/1を剥
離評点とした。

〔評価〕

◎：剥離点数0～1

○：剥離点数2～3

△：剥離点数4～5

×：剥離点数6～10

② 温水二次密着性試験

3コート材を50℃の純水中に15日間浸漬
し、引き上げ直後に2 μ m方眼100個をカッター
ナイフでけがき、ただちにゼロテープで剥離を
行った。評価は塗膜の残存率で示した。

〔評価〕

◎：残存率100%

○：残存率99～70%

△：残存率69～40%

×：残存率39～0%

〔比較例2〕

りん酸処理工程において、上記本発明の実施例
の液組成1、2によるりん酸塩処理を行わず、以
下に示す従来のりん酸亜鉛液を用いて、通常のり
ん酸塩処理を行ない、その後実施例と同一の方法
でシランカップリング処理を一部行ない、他は行
なわなかった。

〔りん酸亜鉛液組成〕

亜鉛イオン 2～4g/L

ニッケルイオン 0.3～1g/L

りん酸イオン 10～20g/L

硝酸イオン 0.5～2g/L

ふっ素イオン 0.1～0.3g/L

3コート材と電着塗装材の特性試験の方法およ
び評価は実施例と同様に行なった。結果を表1に
示す。

表1から明らかなように、本発明のりん酸塩処
理およびカップリング処理を亜鉛系めっき鋼板に
施すことにより、塗料密着性と耐食性等に優れた
効果を示す。

表 1

試 験 考	めっき鋼板の種類	りん酸塩処理	シランカップ リング処理	3 コー ト 材		電着塗料材 耐ブリストア性
				耐冷減 ビグ性	温 水 二 次 密 着 性	
比較例	電気Znめっき (付着量30g/m ²)	りん酸亜鉛	無	△	×	×
比較例		りん酸亜鉛	有	○	△	△
比較例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	無	△	×	×
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	○	○
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 30g/L	有	◎	◎	○
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 50g/L	有	○	◎	○
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 1g/L	有	○	○	○
比較例	Zn-Co合金めっき (付着量20g/m ²) (Co含有量1.5 wt%)	りん酸亜鉛	無	×	△	×
比較例		りん酸亜鉛	有	○	△	○
比較例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	無	×	△	×
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 25g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 25g/L	有	○	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 1g/L	有	○	○	○

表 1 (その2)

試 験 考	めっき鋼板の種類	りん酸塩処理	シランカップ リング処理	3 コー ト 材		電着塗料材 耐ブリストア性
				耐冷減 ビグ性	温 水 二 次 密 着 性	
比較例	Zn-Ni合金めっき (付着量30g/m ²) (Ni含有量13wt%)	りん酸亜鉛	無	×	△	△
比較例		りん酸亜鉛	有	△	○	○
比較例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	無	△	△	△
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 30g/L	有	○	◎	◎
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 50g/L	有	○	◎	◎
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 1g/L	有	○	○	○
比較例	Zn-Fe合金めっき (付着量30g/m ²) (Fe含有量15wt%)	りん酸亜鉛	無	×	△	△
比較例		りん酸亜鉛	有	△	○	○
比較例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	無	△	△	△
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 25g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 25g/L	有	○	◎	◎
本発明例		2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 1g/L	有	○	○	○

表 1 (その3)

試 験 項 目	めっき鋼板の種類	りん酸塩処理	シランカップ リング処理	コーティング材		電着塗料材
				耐冷凍チッピング性	温水二次密着性	耐ブリストー性
比較例	Zn-Al合金めっき (付着量50g/m ²) (Al含有量5wt%)	りん酸亜鉛	無	×	×	×
比較例		りん酸亜鉛	有	△	△	△
比較例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	無	×	×	×
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	○	○
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 20g/L	有	◎	○	◎
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 50g/L	有	◎	◎	○
本発明例		β-クロロエチルアジドホスフェート 1g/L	有	○	○	○
比較例	Zn-SiO ₂ 複合めっき (付着量25g/m ²) (SiO ₂ 含有量0.5wt%)	りん酸亜鉛	無	△	×	×
比較例		りん酸亜鉛	有	○	△	△
比較例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	無	△	△	×
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L	有	◎	○	○
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 15g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 15g/L	有	◎	◎	◎
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 25g/L 2-メタアクリロイルオキシエチルアジドホスフェート 25g/L	有	◎	◎	○
本発明例		ジソデシルホスホリックスアジド 1g/L	有	○	○	○

＜発明の効果＞

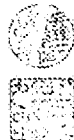
以上詳述したように本発明によれば、亜鉛系めっき鋼板に少なくとも1種のりん酸エステル系化合物を含む処理液にてりん酸塩処理をし、その後シランカップリング剤にてカップリング処理をすることにより優れた塗料密着性と耐食性を有する亜鉛系めっき鋼板を得ることができるという効果がある。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

。同 関 山 源

代理人 弁理士 横 辺 雄 稔

同 弁理士 石 井 陽 一



第1頁の続き

②発明者	川崎	仁士	岡山県岡山市伊福町4丁目3番18号	岡山県工業技術センター内
③発明者	平松	実	岡山県岡山市伊福町4丁目3番18号	岡山県工業技術センター内